

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345528

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/14				
F 2 7 D 1/00		N 7603-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-134998	(71) 出願人	000170716 黒崎窯業株式会社 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月4日	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		(72) 発明者	三島 昌昭 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎窯業株式会社内
		(72) 発明者	鹿野 弘 千葉県君津市君津1番地 黒崎窯業株式会 社君津技術部内
		(74) 代理人	弁理士 小堀 益
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 緻密質けい石れんが

(57) 【要約】

【目的】 高温において優れた熱伝導性、耐圧強度、耐摩耗性を有し、炉体の寿命向上と省エネルギーが可能な組織的に緻密なけい石れんがの提供。

【構成】 れんが組成中において、結晶相として転移したクリストバライト及びトリジマイトの構成比率が10～40：90～60重量%で、非品質相として存在するSiO<sub>2</sub>以外の金属酸化物を2～12重量%含有し、嵩比重が1.95以上、気孔率は15%以下の緻密質けい石れんがであり、コロイダルシリカの含浸品はさらに緻密で耐摩耗性の高いけい石れんがである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶相として転移したクリストバライト：トリジマイトの構成比率が、重量%で10～40：90～60であり、非晶質相として存在するSiO<sub>2</sub>以外の金属酸化物を2～12重量%含有し、且つ、嵩比重が1.95以上、気孔率が15%以下である緻密質けい石れんが。

【請求項2】 結晶相として転移したクリストバライト：トリジマイトの構成比率が、重量%で10～40：90～60であり、非晶質相として存在するSiO<sub>2</sub>以外の金属酸化物を2～12重量%含有し、且つ、嵩比重が1.95以上、気孔率は15%以下である、コロイダルシリカを含浸してなる緻密質けい石れんが。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コークス炉、熱風炉、ガラス溶解炉等の炉材に用いるけい石れんがに関する。

## 【0002】

【従来の技術】けい石れんがは、使用する原料の性質上、緻密な組織にすることが難しく、デンスれんがと称するものでも気孔率は約18%以上あり、嵩比重も1.9以下が普通である。

【0003】コークス炉用のけい石れんがを例にとると、コークス炉の寿命が20年から30年程度の長期に亘って連続稼働するため、高温における容積安定性が重視される。従って、焼成に際してクリストバライト、トリジマイトへの転移を促進させて残存石英量を減少させることを指向するが、結果として焼成膨脹率が大きくなり緻密なけい石れんがが得られない。

【0004】その対策として、Cu<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の金属酸化物の添加によって緻密化、高熱伝導化する試みも行われた。しかし、金属酸化物の添加により緻密化させたけい石れんがは、高温における機械的な特性が通常のけい石れんがに比較して著しく低下し、炉構造体の崩壊につながる問題が発生する。

【0005】そこで、特公昭59-13470号公報に開示されているように、金属珪素の窒化物あるいは炭化物を添加して、特定の温度条件で焼成することにより、加成的に高熱伝導化する方法が開発された。

【0006】しかし、金属珪素の窒化物あるいは炭化物等の珪素化合物を添加して得られたけい石れんがは、添加した珪素化合物の酸化反応が不完全な場合、これが、れんがが内部に未反応相としてそのまま残留することがあり、不均一な組織となって実用上大きな障害となる。また、珪素化合物の酸化反応が完全に進行した場合でもその酸化反応過程で気相成分を生じるためにれんがの緻密化が阻害されることになる。このため、焼成工程の温度と雰囲気管理条件を難しくし、さらに得られたれんがの緻密性に問題を残す。

【0007】このように、従来のけい石れんがは、緻密

性が不十分であるため熱伝導率が低く、高温における機械的な特性が低いために、例えばコークス炉炭化室の炉材として使用した場合には、操業時間が長くなるとともに、熱損失が大きくなって操業率の向上が望めず、エネルギー消費量も高くなり、さらには、石炭あるいはコークス等による摩耗によって炉材の損耗が生じるという欠点がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のけい石れんがの欠点を解消するもので、高温において優れた熱伝導性、耐圧強度、耐摩耗性を有する、組織的に緻密なけい石れんがを提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の緻密質けい石れんがは、結晶相として転移したクリストバライト：トリジマイトの構成比率が、重量%で10～40：90～60であり、非晶質相として存在するSiO<sub>2</sub>以外の金属酸化物を2～12重量%含有し、且つ、嵩比重が1.95以上、気孔率は15%以下であることを特徴とする。

【0010】また、この本発明の緻密質けい石れんがは、これに、コロイダルシリカを含浸して使用に供することができる。

【0011】本発明の緻密質けい石れんがは、従来のけい石れんがを製造する成形装置および焼成炉等を使用して製造できる。

【0012】けい石質耐火骨材としては、通常のけい石れんがと同様に白けい石、複合けい石等の原料の他、天然の石英を含有するケイ岩と呼ばれるけい石原料も使用できる。

【0013】本発明の緻密質けい石れんがの結晶相であるクリストバライトとトリジマイトとの構成比率を10～40：90～60重量%の範囲内に収めるためには、焼成工程で、けい石質耐火骨材である石英をクリストバライトへ完全に転移させ、生成したクリストバライトからトリジマイトへの転移を遅滞なく進行させる必要がある。

【0014】このトリジマイトへの転移を促進させるために、従来の鉱化剤である酸化カルシウムに加えて、Siと促進金属との合金を添加する。ここで言う促進金属とは金属の酸化物がシリカの高温における結晶転移に促進作用を示す金属を意味し促進金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、IVa族、VIa族、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、B、Ti、Pb、Tl、Ce等が使用可能である。

【0015】非晶質相として存在するSiO<sub>2</sub>以外の金属酸化物となる合金の組成は、Siと促進金属の重量比で15：85～80：20の範囲のものを使用することが好ましく、重量比の範囲内でけい石質耐火骨材に対し1.5～13.0重量%添加することができる。

【0016】使用する合金は、できるだけ細かい粒度を

添加するほうが望ましいが、比較的大きい粒度を添加する場合でも、けい石れんがの焼成過程の条件を適切に設定することによって、完全に酸化させて金属成分を存在させないことが可能である。

【0017】また、含浸するコロイダルシリカとしては、粒子径1~100 $\mu$ mの無定形シリカのコロイド溶液を使用し、SiO<sub>2</sub>成分を1~10重量%の範囲で含浸することによってさらに緻密性は向上し、それに伴う熱伝導率と摩耗抵抗が増大する。

【0018】

【作用】焼成での液相焼結の過程において、結晶相であるクリストバライトからトリジマイトへの転移を促進させることと、非晶質相として存在するSiO<sub>2</sub>以外の金属酸化物量を制限することによって緻密なけい石れんがが得られる。

【0019】添加する合金は焼結過程で液相形成に関与しており、合金成分中のSiは最終的にSiO<sub>2</sub>となり、れんが組織中の結晶相あるいは非晶質相になるため、得られたれんがの高温における機械的特性は、その緻密化の程度が進んでいるためむしろ優れた特性を示す。

【0020】本発明による緻密質けい石れんがの組織を考えると、れんが中におけるトリジマイトは、焼成工程で生成したクリストバライトが、液相中に溶解しながら過飽和になり、過飽和になった液相中からシリカ成分がトリジマイトの結晶として生成する。この時生成するトリジマイト結晶の形態は針状乃至柱状であり、それらが相互に交錯した状態でれんが中に存在しており、液相はそれらのトリジマイト結晶の間隙に残存している。このれんが組織は合金を添加することによって容易に達成できる。

【0021】つまり、合金成分中の促進金属により焼結過程で金属酸化物の液相を形成し、石英からクリストバライトへ、さらに、クリストバライトからトリジマイトへの転移促進に寄与するものであり、合金の代わりに促進金属とSiとの混合物を添加した場合は、焼結過程における活性状態になんらかの差異が生じ、このような効果が得られない。

【0022】組成中の結晶相であるクリストバライト及びトリジマイトの構成比率を10~40:90~60重量%としたのは、トリジマイトへの転移率が60%より少ないと、転移に関与する焼結過程で生成する液相量が少ないために緻密なれんがが得られず、90%を越えると焼結過程で生成する液相量が多くなり過ぎ、高温における耐圧強度等が低下する。つまり、クリストバライトの存在を10~40重量%に留まらせトリジマイトへの

転移を促進させることで、高熱伝導性、耐圧強度等に優れた緻密なれんがが得られる。

【0023】非晶質相として存在するSiO<sub>2</sub>以外の金属酸化物の含有量は2重量%より少ないと、焼結過程で生成する液相成分の総量が少ないために緻密にならず、クリストバライトからトリジマイトへの転移もあまり進行しなくなり、目的とする高熱伝導性、耐圧強度等に優れた組織的に緻密なけい石れんがは得られない。12重量%を越えると得られたれんが中に含まれる非晶質成分の総量が多くなり、高温における耐圧強度が低下する。そのため添加する合金は1.5~13重量%の範囲で調整するとよい。

【0024】本発明における、コロイダルシリカを表面開放気孔に充填したけい石れんがの緻密性は増大する。したがって、熱伝導率あるいは耐圧強度等も増大すると同時に摩耗抵抗性も増大する。含浸するコロイダルシリカは、その粒径が1 $\mu$ mよりも細かいと、けい石れんがの表面開放気孔に充填させる時間が非常長くなるため実用的ではなく、100 $\mu$ mより大きいと含浸過程で、れんが表面付近にコロイダルシリカの皮膜を生成し内部

までの含浸が妨げられ、緻密化が不十分のままとなる。

【0025】また、コロイダルシリカの含浸量として、1重量%より少ない場合は含浸によるれんがの緻密化の程度が低く、熱伝導率、耐圧強度、摩耗抵抗性等の増大が不十分であり、10重量%を超えるとれんがの緻密化の程度がほぼ飽和状態に達しており、熱伝導率、耐圧強度、摩耗抵抗性等が殆ど変化しなくなっている。

【0026】嵩比重は1.95より大きく、気孔率は15%より小さくなり高熱伝導性、耐圧強度等に優れた組織的に緻密なけい石れんがとなる。

【0027】したがって、本発明による緻密質けい石れんがは、高温における機械的特性の低下が起らず、例えばコークス炉炭化室の壁材等に対して格好の特性を示す炉材となる。

【0028】

【実施例】本発明の実施例におけるけい石れんがの特性値をその比較例と共に示す。

【0029】添加する合金および比較例用金属の粒度は全て150 $\mu$ m以下を使用した。

【0030】表1は、フェロシリコン3号、フェロシリコン4号(JIS G 2302相当のFe-Si合金)、および、Cu:Si重量比が6:1のCu-Si合金を添加した例を示す。

【0031】

【表1】

10

20

30

40

	比較例		実施例				比較例		実施例		比較例		実施例		比較例	
	1	2	1	2	3	4	5	3	6	7	4	8	9	5		
けい素質骨材 (重量%)	#1	95.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
窒化珪素		5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
合 金	7.0/13.0号 外掛 (重量%)	-	-	2.0	6.0	6.0	10.0	13.0	-	-	-	-	-	-		
	7.0/13.0号 外掛 (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	2.0	10.0	15.0	-	-	-		
	Cu-Si 外掛 (重量%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	10.0	15.0		
化 学 組 成	結 晶 質	94.0	95.0	94.0	91.0	91.0	88.0	85.0	83.0	94.0	88.0	80.0	95.0	86.0	80.0	
	(ガラス)	(66)	(65)	(45)	(40)	(40)	(30)	(25)	(15)	(40)	(25)	(10)	(40)	(25)	(10)	
	(トリアイ)	(34)	(35)	(55)	(60)	(60)	(70)	(80)	(85)	(60)	(75)	(90)	(60)	(75)	(90)	
	非 結 晶 質	6.0	5.0	6.0	9.0	9.0	12.0	15.0	17.0	6.0	12.0	20.0	5.0	14.0	20.0	
性 質 値	二酸化珪素	(66)	(65)	(50)	(40)	(40)	(30)	(20)	(20)	(42)	(12)	(12)	(30)	(21)	(27)	
	(酸化) (TIC)	(29)	(30)	(25)	(20)	(20)	(14)	(12)	(9)	(25)	(13)	(8)	(30)	(11)	(8)	
	(酸化) (TIC)	(5)	(5)	(25)	(40)	(40)	(56)	(68)	(71)	(33)	(75)	(80)	(0)	(0)	(0)	
	(酸化) (TIC)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(40)	(68)	(95)	
平均粒径 (30%通過) 含浸後 (wt %)		-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
特 性 値	比重	1.93	1.84	1.95	2.00	2.12	2.10	2.13	2.15	1.96	2.14	2.20	1.96	2.04	2.20	
	気孔率 (%)	15	20	15	12	8	10	10	10	14	9	8	14	9	8	
	圧縮強さ (MPa)	100	75	120	150	180	170	180	180	130	200	210	130	180	190	
	熱伝導率 (W/(m・K))	1630	1630	1630	1630	1630	1630	1630	1620	1630	1630	1615	1630	1630	1615	
	2100°C熱伝導率 (W/(m・K))	2.1	1.8	2.4	2.7	3.0	2.9	2.9	3.0	2.5	3.0	3.2	2.6	3.3	3.5	
RS値指数		-	-	-	70	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

#1 従来同様、酸化剤としてCaOを外掛で1.2~1.8重量%添加

#2 粉末と練回折の回折強度から算出

#3 JIS R 2209 により測定

#4 摩擦重量/嵩比重×100

試料作製は、酸化剤、バインダー及び合金を所定量添加した配合物を混練後、1軸プレス機より1,500Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で300×80×90mmのれんがを成形し、重油燃焼式単独室内で1450℃まで毎時7℃の割合で昇温加熱した。

【0032】コロイダルシリカの含浸方法は、粒子径7~9μmの無定形シリカを30重量%含有するコロイド溶液中に、室温で緻密質けい石れんがを4時間浸漬した後、110℃で乾燥させ、コロイダルシリカを3%含浸させた。

【0033】実施例1~9の緻密質けい石れんがは、従\*50

40\* 来の比較例1に示す窒化珪素を使用し昇温条件をコントロールして得た超デンス質けい石れんが、および、比較例2に示す合金を添加しないデンス質けい石れんがと比較して、軟化開始点が同等の1630℃であり、しかも、比較例1,2よりクリストバライトからトリジマイトへの転移が促進されて気孔率、嵩比重、圧縮強さ、熱伝導率について、いずれも優れた数値を示す。また、過剰に合金を添加した比較例3~5の気孔率、嵩比重については実施例より優れ、熱伝導率、圧縮強さは実施例と同様の数値を示しているのに対し、軟化開始点が下がり高温における構造体としての耐圧強度が下がっている。

【0034】また、実施例2と実施例3でコロイダルシリカの未含浸品と含浸品を比較すると実施例3の耐摩耗指数が大幅に上昇していることがわかる。

【0035】尚、本実施例では、フェシリコンとCu-Siのみ挙げたが、その他の促進金属との合金も同様にクリストバライトからトリジマイトへの転移促進効果が得られる。

【0036】

【発明の効果】本発明によって以下の効果を奏する。

【0037】(1) クリストバライトからトリジマイト 10 への転移が高度に進み、高嵩比重、低気孔率であるため、高熱伝導性、耐圧強度等に優れ組織的に緻密なけい

石れんがであり、熱風炉、ガラス溶解炉は言うに及ばず、高温容積安定性を要求されるコークス炉等の炉材として優れた性能を示し、これら各種工業窯炉の構造的欠陥をなくすことで、炉体寿命を向上することができる。

【0038】(2) 炉体寿命の向上と、熱伝導率が高くなったことによりコークス炉の操業効率が上がる。

【0039】(3) 高熱伝導率であるため、少ない燃料で従来と同量のコークスを生産することが可能になり、エネルギーの節約にもなる。

【0040】(4) コロイダルシリカの含浸によって、耐摩耗性が向上するので、炉体の寿命向上はさらに顕著となる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 大槻 雄三

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

DERWENT-ACC-NO: 1995-070108  
DERWENT-WEEK: 200130  
COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Dense silica brick, used for material of coke, etc., comprises cristobalite and tridymite inverted as crystalline phase, metal oxides other than amorphous silicon di:oxide

INVENTOR: KANO H ; MISHIMA M ; OTSUKI Y

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
KUROSAKI REFRACTORIES CO	KURR
NIPPON STEEL CORP	YAWA

PRIORITY-DATA: 1993JP-134998 (June 4, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP</u> <u>06345528</u> <u>A</u>	December 20, 1994	JA
<u>JP</u> <u>3168445</u> <u>B2</u>	May 21, 2001	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 06345528A	June 4, 1993	1993JP-134998	
JP 3168445B2	June 4, 1993	1993JP-134998	Previous Publ

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	<u>C04 B 35/14</u>	20060101
CIPS	<u>C04 B 41/85</u>	20060101
CIPS	<u>F27 D 1/00</u>	20060101

RELATED-ACC-NO: ##2001-517838

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06345528 A  
BASIC-ABSTRACT:

The dense silica brick comprise 10-40 - 90-60 wt.% of ratio of the cristobalite to the tridymite inverted as crystalline phases, 2-12 wt.% of metal oxide other than the amorphous silicon dioxide, at least 1.95 bulk

density, and upto 15% of porosity.

USE - Used for material of coke oven, blast furnace, and glass melting furnace.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06345528 A  
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: DENSE SILICA BRICK MATERIAL COKE COMPRISE CRISTOBALITE TRIDYMIT  
INVERT CRYSTAL PHASE METAL AMORPHOUS SILICON DI OXIDE

DERWENT-CLASS: H09 L01 L02 M24 Q77

CPI-CODES: H09-A02; L02-E05; L02-E06; M24-A05A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1995-031245

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1995-055419